



TITLE:

Syntheses and Reactions of Large Ring Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mori, Takashi

CITATION:

Mori, Takashi. Syntheses and Reactions of Large Ring Compounds. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213329>

RIGHT:

氏 名	森 陸 司 もり たかし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 195 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Syntheses and Reactions of Large Ring Compounds (大環状化合物の合成と反応)

論文調査委員 (主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 宍 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は大環状化合物とくに12員環以上の脂環式化合物について新規合成法ならびに有機化学的挙動、なかでもその光化学を中心に著者の新知見をとりまとめたもので緒論1章と本論8章とから成っている。

緒論では研究の動機と背景、ならびに各章研究成果の概要がまとめられている。大環状体の化学は従来材料入手難のため開発が遅れていたのであるが、近時ブタジエンの接触三量化が発見されて1,5,9-シクロドデカトリエンの入手が可能となった。著者はいち早くこれに注目し、環拡大によって、香料工業上重要なジャ香物質に誘導しようと企てたのが本研究の出発点であったと述べている。

本論文の前半4章は大環状ジャ香物質の合成に関するものである。まず第2章ではエキサルトン(シクロペンタデカノン)の新規合成法が述べてある。シクロドデカトリエンより容易に製造でき、すでに12-ナイロン、キアナなど新合成繊維原料として注目されているシクロドデカノンから出発する。1,4-ジハロブタンとの縮合を利用してビスクロ〔9.4.1〕ヘキサデカノン-16を合成し、その光分解によって15員環の単環化合物を得てエキサルトンに誘導する。中間体となるビスクロケトン体は新規物質で、カルボニル基がポリメチレン鎖の中に埋没した形になっている。強い立体障害が予想され、事実化学的には反応し難いのであるが、光照射に対しては不安定で、予想通りの反応で合成に成功している。

第3章ではこのエキサルトン合成法を修飾、拡張してdl-ムスコン(3-メチルシクロペンタデカノン)の合成に成功した経過を報じている。このジャ香物質は天然の ℓ 体と酷似の香気をもち貴重な香料であるが、従来有利な合成法は知られていなかった。著者はシクロトリデカノンと α 、 α' -ジクロロイソブレンとからいったん14-メチルビスクロ〔10.3.1〕ヘキサデカノン-16を得、その光分解反応を利用してdl-ムスコンに到達したのであって、実用の可能性をもった画期的新法である。

第4章は現在もっとも広く実用されているジャ香物質エキサルトリドの合成に関係したものである。シクロドデカノンの酸化によって得られる1,12-ドデカノリド、もしくはウンデシレン酸を原料とし、メチルスルフィニルカルバニオンの縮合反応を利用して炭素鎖を延長し、15-オキシペンタデカン酸、14-

ペンタデセン酸を得る新規かつ有利な方法が記されている。

第5章では新化合物ビスクロ〔10.3.0〕ペンタデカノン—13の合成が述べられている。シクロドデカノンにストッベ縮合を施してのち、環化、水添の工程をたどるものであるが、この新物質がジャ香性の独特な香気を有することを発見、合成容易な特質とあいまって、今後実用価値の期待できることを指摘している。

第6章はこれら研究の過程で著者が開発した新規環拡大法に関するものである。シクロアルカン—1,2ジカルボン酸エステルをトリチルクロルシラン共存下にアシロイン縮合させると、得られる4員環アシロイン誘導体がその4員環を自然に開くため、加水分解によって、もとのシクロアルカン炭素環が2個増炭、拡大された1,2—ジケトンに化成されるという新事実を見いだしている。応用例がいくつか示されているが、かなり一般性のある環拡大法といえる。

第7章は12員環ポリオレフィンのジイミド還元におけるシス、トランス結合選択性の問題を論じ、立体化学的環境の効果を調べている。

第8章では共役エノン体2—シクロドデセノンのシス、トランス体を新たに合成し、その挙動を論議している。熱的にはトランス体が安定であるのに、光照射によりシス体に異性化する事実、シスエノン体がさらに光を吸収してシス—3—シクロドデセノンに異性化して安定化する事実などが新しく見いだされていて、立体化学的な説明が加えられている。

最後に第9章ではエノル化した β -ジケトンとオレフィンとの光化学的付加反応の機構、ならびにその合成的応用、とくにステロイド基本骨格を合成する新方法が述べられている。これには2—アセチルデカロン—1とシクロペンテンとを光照射下に付加反応させ、生成物を脱水、環化させるというごく簡単なルートが選ばれており、今後の発展が期待される。

要するに第6章以下はそれまでの研究の途次に遭遇した学術的興味ある新知見を拡張、整理し、大環状ないし脂環式化合物の化学に寄与したものといえる。

論文審査の結果の要旨

新しい石油化学製品1,5,9—シクロドデカトリエンは12員環化合物であるが、近年ブタジエンの三量体化によって容易かつ大量に製造されるようになった。著者はこの物質をてがかりに大環状化合物の化学に対して研究の手を延ばし、いくつか顕著な業績をのこしている。

第一にエキサルトン、dl—ムスコンで代表される大環状ジャ香香料の新規かつ有利な合成法を見いだした。それぞれシクロドデカノン、シクロトリデカノンを中間体として、ビスクロ〔9.4.1〕ヘキサデカノン—16、14—メチルビスクロ〔10.3.1〕ヘキサデカノン—16をまず製取し、ついでこれらの新規ビスクロケトン体を光化学的開裂反応にかけて15員環ケトン体に導くという独自の手法によるものである。

第二にメチルスルフィニルカルバニオンを用いる縮合反応を巧みに利用して1,12—ドデカノリドやウンデシレン酸を15—オキシペンタデカン酸に導く新方法を開発した。これはジャ香香料として有用なエキサルトリドを入手容易の原料から簡易に製造することを可能ならしめたものといえる。

第三にシクロドデカノンから出発し、上記ジャ香香料よりはるかに容易に製取できる新物質、ビスクロ

〔10.3.0〕 ペンタデカノン-13にジャ香様香気を発見，実際の応用の可能性をはじめて指摘している。

これら香料化学的寄与は反面，いずれも純学術的意義の濃い業績であるが，ほかに4員環アシロインを経由する環拡大の新方法を見いだしている。また12員環ポリオレフィンのジイミド還元において微妙な立体選択性が作用する事実を解明している。そして12員環 α , β -不飽和ケトンの熱的ならびに光化学的なシストランス異性化， β , γ -エノンへの異性化など興味深い新事実の発見を報告している。最後にこれら知見の拡張において，1,3-ジケトンの光化学的反応を利用しステロイド基本骨格合成の新手法を樹立している。

以上要するに著者は大環状化合物の化学において学術上貴重ないくつかの新知見を得，かつこれを活用して工業上重要な多数の寄与を果たしている。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。